



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년01월21일
(11) 등록번호 10-0879765
(24) 등록일자 2009년01월14일

(51) Int. Cl.⁹

C03C 3/062 (2006.01) C03C 3/064 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0079990

(22) 출원일자 2008년08월14일

심사청구일자 2008년08월14일

(56) 선행기술조사문헌

JP평성09165614 A

(73) 특허권자

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

김철영

서울 송파구 송파동 미성아파트 3-802

남진수

경기도 부천시 원미구 역곡1동 247번지 동성아파트 202호

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 5 항

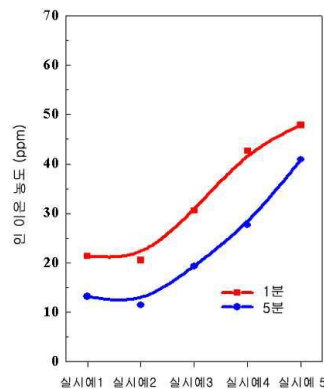
심사관 : 김범수

(54) 붕규산염계 유리 조성물 및 이를 이용한 폐수 중 인 이온의 제거방법

(57) 요약

본 발명은 붕규산염계 유리 조성물 및 이를 이용한 폐수 중 인 이온의 제거방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 B₂O₃ 0.1~50 몰%, SiO₂ 25~50 몰%, CaO 5~40 몰% 및 Na₂O 0.1~30 몰%를 포함하는 붕규산염계 유리 조성물과 이를 이용한 폐수 중 인 이온의 제거방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2007-02002-0032-0

부처명 환경기술진흥원

연구사업명 차세대 환경기술개발사업

연구과제명 용액으로부터 유해이온 제거를 위한 유리재료 개발

주관기관 인하대학교

연구기간 2007년 04월 01일 ~ 2008년 03월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

인 이온을 포함하는 폐수의 pH를 2 내지 3으로 조절하는 단계(단계 A); 및

상기 단계 A에서 pH가 조절된 폐수에 B_2O_3 0.1~50 몰%, SiO_2 25~50 몰%, CaO 5~40 몰% 및 Na_2O 0.1~30 몰%를 포함하는 붕규산염계 유리를 넣고 반응시켜 인 이온을 포함하는 수산화아파타이트 결정을 석출시키는 단계(단계 B)를 포함하는 붕규산염계 유리를 이용한 폐수 중 인 이온의 제거방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 B_2O_3 의 함량은 10 내지 40 몰%인 것을 특징으로 하는 붕규산염계 유리를 이용한 폐수 중 인 이온의 제거방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 단계 B의 붕규산염계 유리는 분말 형태로 사용되는 것을 특징으로 하는 붕규산염계 유리를 이용한 폐수 중 인 이온의 제거방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 B의 붕규산염계 유리와의 폐수와의 반응은 반응액을 교반하는 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 붕규산염계 유리를 이용한 폐수 중 인 이온의 제거방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 폐수 중 인 이온은 붕규산염계 유리 표면의 실리카겔층 상에 Ca-P 결합에 의해 수산화아파타이트 결정이 형성됨으로써 제거되는 것을 특징으로 하는 붕규산염계 유리를 이용한 폐수 중 인 이온의 제거방법.

청구항 6

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 붕규산염계 유리 조성물 및 이를 이용한 폐수 중 인 이온의 제거방법에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 현재 호소 및 하천 오염에 있어 질소와 인으로 인한 부영양화 문제는 사회적으로 큰 이슈화가 되고 있다. 특히 산업화와 도시화가 진행되면서 이들의 오염은 날로 심각해지고 있다. 질소와 인은 부영양화의 필수 원소이므로 우리나라에서도 폐수 중 총 질소(TN), 총 인(TP)의 배출량을 강력히 규제하고 있다. 질소와 인 중에서 어느 하나를 우선적으로 택하여 관리한다고 하면 질소보다는 인을 택하여 관리해야 한다. 왜냐하면 우리나라 주요 하천형 호소의 경우, TN/TP의 비가 이론적인 비율인 16을 훨씬 넘고 있으므로 대부분 인이 제한 인자로 작용하고 있다. 그리고 인은 외부로부터 수역에 유입되어 호소 내에 누적되므로 이를 제거하면 되지만 질소는 대기로부터 유입될 수 있어 제거가 더욱 힘들다. 즉, 인을 완전히 제거할 수 있다면 호소의 녹조 발생을 예방할 수 있을 것이다.

<3> 수중의 인을 제거하는 주된 방법으로는 생물학적 방법과 응집-침전법이 널리 사용되고 있다. 대한민국 특허출원 제2005-58025호, 대한민국 특허출원 제2002-41377호 등에서는 수중의 인을 제거하는 생물학적 방법을 개시하고 있다. 상기 대한민국 특허출원 제2005-58025호에서는 수중의 질소, 인, 또는 질소와 인을 동시에 제거하는 능력을 가진 바실러스 속 신규 균주로, 바실러스 섭틸리스(Bacillus subtilis) CK-10 균주 및 바실러스 서팅겐시스

(*Bacillus thuringiensis*) CK-13 균주를 이용하여 질소, 인, 또는 질소와 인을 동시 제거하는 방법을 개시하고 있다. 또한 대한민국 특허출원 제2002-41377호에서는 유기물, 질소 및 인에 대한 제거능이 우수한 광합성 박테리아 로도수도모나스 팔루스트리스(*Rhodospseudomonas palustris*) N100(기탁번호 KCTC 10256BP)을 반응기 전체에 걸쳐 우점 배양시켜 하폐수를 처리하는 방법 및 시스템을 개시하고 있다. 그러나 이와 같은 생물학적 제거법에서는 처리 후의 수질이 수 mg-P/ℓ 로 약간 높은 상태로 유지되고 또 처리효율의 불안정화 등의 문제가 있다.

<4> 대한민국 특허출원 제1997-55582호, 대한민국 특허출원 제2004-88193호에 개시되어 있다. 상기 특허출원번호 제1997-55582호에서는 응집-침전법을 이용하여 하수 중에 포함되어 있는 유기물·질소·인 등을 제거할 수 있는 정화방법에 대해 개시한다. 또한 상기 대한민국 특허출원 제2005-34280호에서는 석회석과 염화칼슘을 이용한 응집-침전법에 의해 폐수 중 인을 제거하는 방법을 개시한다. 이러한 응집-침전법에서는 인을 저농도까지 제거할 수 있지만 안정적인 처리 효율을 달성하기 위해서는 다량의 약품이 필요하여 운영경비가 상승하는 등의 문제가 있다. 게다가, 앞선 두 가지 방법 모두 넓은 설치면적을 필요로 하고, 다량의 슬러지가 발생하는 등의 문제가 있다.

<5> 이에 본 발명자들은 폐수에서 인 이온을 경제적이면서 효율적으로 제거하기 위해 연구하던 중, 특정 조성비로 이루어진 붕규산염계 유리를 인이 포함된 용액과 반응시키면 유리 표면에 Ca과 P을 포함하는 결정이 생성되면서 인 이온을 효과적으로 제거할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<6> 본 발명의 목적은 인 이온과 반응하여 수산화아파타이트[Ca₅(PO₄)₃(OH)] 결정을 형성함으로써 폐수 중 인 이온을 효과적으로 제거할 수 있는 붕규산염계 유리 조성물을 제공하는데 있다.

<7> 본 발명의 다른 목적은 상기 붕규산염계 유리를 이용한 폐수 중 인 이온의 제거방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

<8> 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 B₂O₃ 0.1~50 몰%, SiO₂ 25~50 몰%, CaO 5~40 몰% 및 Na₂O 0.1~30 몰%를 포함하는 붕규산염계 유리를 제공하여, 인 이온과 효과적으로 반응하여 인 이온을 포함하는 수산화아파타이트 결정을 형성하여 인 이온이 포함된 폐수 중 인 이온을 효과적으로 제거할 수 있다.

효 과

<9> 본 발명에 따른 붕규산염계 유리는 인 이온을 포함하는 폐수와 반응하여 수산화아파타이트 결정을 형성함으로써, 폐수 내 인 이온을 경제적이고 효율적으로 제거할 수 있기 때문에 인 이온을 포함하는 폐수처리에 효과적으로 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<10> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

<11> 본 발명은 B₂O₃ 0.1~50 몰%, SiO₂ 25~50 몰%, CaO 5~40 몰% 및 Na₂O 0.1~30 몰%를 포함하는 붕규산염계 유리 조성물을 제공한다.

<12> 본 발명에 따른 붕규산염계 유리 조성물에 있어서, 상기 B₂O₃의 함량은 0.1~50 몰%인 것이 바람직하고, 10~40 몰%인 것이 보다 바람직하다. 상기 유리 조성물 내에서 B₂O₃의 함량이 0.1 몰% 미만인 경우에는 높은 SiO₂ 함량에 의해 화학적 내구성 향상되어 유리로부터 Ca 이온 공급이 줄어들어 인 이온 제거량이 감소하는 문제점을 나타내고, B₂O₃의 함량이 50 몰%를 초과하는 경우에는 유리가 공기의 수분과도 반응하여 유리의 안정성이 떨어지는 문제점을 나타낸다.

<13> 본 발명에 따른 붕규산염계 유리 조성물에 있어서, SiO₂는 유리의 망목구조를 형성하는 유리 형성체로서 본 발명에서 상기 SiO₂는 인 이온을 포함하는 용액과 반응하여 수산화아파타이트[Ca₅(PO₄)₃(OH)] 결정이 형성될 수 있는 실리카겔층을 형성하는 역할을 한다. 도 12를 참조하면, 인 이온이 포함된 용액과 본 발명에 따른 붕규산염계

유리 조성물이 반응하는 경우, 상기 봉규산염계 유리 표면으로부터 약한 결합을 하고 있는 Na, Ca 이온 등이 빠져나오게 되고, 이러한 현상에 의해 유리 표면에 Si-OH로 이루어진 실리카겔층이 형성되어 Ca-P 결합이 쉽게 형성될 수 있는 핵형성 자리를 제공한다. 반응 초기 비정질 상태의 Ca-P 층이 실리카겔층 위에 형성되었다가 반응이 진행됨에 따라 수산화아파타이트 결정으로 성장한다. 이러한 수산화아파타이트 결정은 지속적으로 결정성장을 하게 되고 이 과정에서 용액 중의 Ca, P 이온을 소모하면서 P 이온을 제거하게 된다. 여기서 봉규산염계 유리는 용액과 반응하여 유리 내의 Ca 이온을 용출시켜 용액 중의 P 이온과 함께 수산화아파타이트 결정을 형성하는 Ca 이온을 공급해준다. 본 발명에 따른 봉규산염계 유리 조성물에 있어서, 상기 SiO₂의 함량은 25~50 몰%인 것이 바람직하다.

- <14> 본 발명에 따른 봉규산염계 유리 조성물에 있어서, Na₂O 또는 CaO는 유리의 구조를 약화시켜 유리의 화학적 반응성을 높여준다. 인 이온을 제거하기 위해서는 유리로부터 이온 용출에 의한 Ca 이온이 공급되어야 한다. 유리 내에서 Na와 Ca 이온은 유리 수식체로 존재하고 Na 이온은 Ca 이온보다 약한 결합을 가지므로 더 쉽게 움직일 수 있다. 따라서 이온용출의 경우에도 Na 이온이 먼저 용출되면서 빈 공간을 형성하고 Ca 이온이 용출될 수 있는 길을 만들어 준다. 본 발명에 따른 봉규산염계 유리 조성물에 있어서, 상기 Na₂O의 함량은 0.1~30 몰%인 것이 바람직하고, 상기 CaO의 함량은 5~40 몰%인 것이 바람직하다. 상기 CaO의 함량이 40 몰%를 초과하는 경우에는 유리 조성물 내의 Na₂O의 함량이 적어지므로 유리의 반응성이 약해진다. 한편, CaO의 함량이 5 몰% 미만인 경우에는 유리 내에 용출될 수 있는 Ca 이온의 함량이 적어 이 역시 수산화아파타이트 결정 형성에 참여할 수 있는 충분한 양의 Ca 이온을 공급할 수 없게 되어 수산화아파타이트 결정이 적게 형성되므로 제거되는 인 이온의 양도 적어진다.
- <15> 본 발명에 따른 봉규산염계 유리 조성물은,
- <16> 조성물을 혼합하고 1차 용융하여 유리를 제조하는 단계(단계 1); 및
- <17> 상기 단계 1에서 제조된 유리를 분쇄하여 2차 용융한 후 몰드에 부어 유리를 제조하는 단계(단계 2)를 포함하는 방법으로 제조할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- <18> 먼저, 단계 1은 본 발명에 따른 봉규산염계 유리 조성물 성분을 혼합하고 1차 용융하여 유리를 제조하는 단계이다.
- <19> 구체적으로 상기 단계에서는 본 발명에 따른 봉규산염계 유리 조성물 성분을 칭량하여 20 내지 40 분간 혼합하고 1차 용융시킨다. 1차 용융은 조성에 따라 1000 내지 1300℃에서 2 내지 4 시간 동안 수행되는 것이 바람직하며, 상기 온도 범위를 벗어나는 경우, 저온에서는 균질한 유리를 얻기 힘들고, 점도가 너무 높아져 성형하기 어려운 문제가 있다. 반면, 고온에서는 일부 이온들이 증발하여 조성이 변하는 문제가 발생한다.
- <20> 다음으로, 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 유리를 분쇄하고 2차 용융한 후 몰드에 부어 유리를 제조하는 단계이다. 균질한 유리를 얻기 위해서, 상기 단계 1에서 제조된 유리를 분쇄한 후, 상기 단계 1에서의 1차 용융과 동일한 조건으로 2차 용융시킨다. 용융 후, 용융된 유리 조성물을 흑연 몰드에 부어 원하는 모양으로 성형하여 벌크 시편으로 제조할 수 있다. 또한, 용융된 유리 조성물을 급냉하거나 벌크시편을 분쇄하여 분말 시편으로 제조할 수 있다.
- <21> 상기의 단계를 거쳐 제조된 봉규산염계 유리는 인 이온이 포함된 폐수와 반응하여 인 이온을 포함하는 수산화아파타이트 결정을 석출함으로써 폐수 중 인 이온을 제거할 수 있다.
- <22> 또한, 본 발명은
- <23> 인 이온을 포함하는 폐수의 pH를 2 내지 3으로 조절하는 단계(단계 A); 및
- <24> 상기 단계 A에서 pH가 조절된 폐수에 제1항에 따른 봉규산염계 유리를 넣고 반응시켜 인 이온을 포함하는 수산화아파타이트 결정을 석출시키는 단계(단계 B)를 포함하는, 상기 봉규산염계 유리를 이용한 폐수 내 인 이온의 제거방법을 제공한다.
- <25> 하기에서 본 발명에 따른 봉규산염계 유리를 이용한 폐수 내 인 이온의 제거방법을 단계별로 구체적으로 설명한다.
- <26> 먼저, 단계 A는 인 이온을 포함하는 폐수의 pH를 2 내지 3으로 조절하는 단계이다. 실험에 5 및 도 8을 참조하면, pH가 1인 용액과 본 발명에 따른 봉규산염계 유리를 반응시킨 경우 Na, Ca 이온이 용출되지만 수산화아파타

이트 결정이 형성되지 않아 인 이온이 제거되지 않으나, pH가 2 내지 3으로 조절된 용액과 본 발명에 따른 붕규산염계 유리를 반응시킨 경우에는 Na, Ca 이온들이 유리로부터 용이하게 용출되므로 수산화아파타이트가 쉽게 형성되어 높은 인 이온 제거 효율을 보인다. 반응용액의 pH가 3을 초과하는 경우에는 유리로부터 Na, Ca 이온 용출이 어려워지게 되고 이에 따라 유리로부터 Ca 공급량이 충분치 못하여 수산화아파타이트 결정의 형성이 어렵게 되므로 용액으로부터 인 이온 제거가 힘들게 된다.

<27> 다음으로, 단계 B는 상기 단계 A에서 pH가 조절된 폐수에 제1항에 따른 붕규산염계 유리를 넣고 인 이온을 포함하는 수산화아파타이트 결정을 석출시키는 단계이다. 폐수 중 인 이온은 붕규산염계 유리 표면의 실키라겔층 상에 Ca-P 결합에 의해 수산화아파타이트 결정이 형성됨으로써 제거된다. 상기 단계 B에서 폐수와 반응하는 본 발명에 따른 붕규산염계 유리는 벌크와 분말로 나누어 반응시킬 수 있다. 벌크 시편의 개수를 증가시킬수록 반응이 더 잘 일어나고(실험예 4 및 도 7 참조), 또한, 유리를 분말의 형태로 하여 반응시키면 벌크 상태보다 더 높은 인 이온 제거 효율을 보이게 된다. 이 경우 분말의 입도가 작을수록 더 많은 인 이온을 더 빠르게 제거할 수 있다(실험예 3 및 도 6 참조). 이는 인 이온이 포함된 폐수 중 인 이온을 제거하기 위한 반응은 붕규산염계 유리 표면에서 일어나므로 유리의 표면적이 중요한 인자로 작용하기 때문이다. 이와 같은 이유로, 본 발명에 따른 붕규산염계 유리를 이용한 폐수 내 인 이온의 제거방법에서는 상기 붕규산염계 유리를 분말화함으로써 표면적을 크게 하여 폐수와 반응시키는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 붕규산염계 유리를 폐수와 반응시키는 경우, 정적 반응 조건에 비해 동적 반응 조건 하에서 반응시킴으로써 더 효율적으로 폐수 중 인 이온을 제거할 수 있다(실험예 6 및 도 9).

<28> 이하, 본 발명을 실시예 및 도면을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

<29> <실시예 1> 붕규산염계 유리 반응시편 제조 1

<30> 실시예 1 내지 6에서는 하기 표 1에 나타난 조성으로 붕규산염계 유리 시편을 제조하였다. 보다 구체적으로, 표 1에 나타난 조성의 혼합물을 혼합기(Gyro-blender)를 이용하여 30 분간 혼합한 후 백금 도가니에 넣어 유리 조성에 따라 1000-1300 °C에서 2 시간 동안 용융하였다. 제조된 유리 용융물을 흑연 몰드에 부은 후 보다 균질한 유리를 얻기 위하여 이 유리를 분쇄하고 1차 용융과 같은 조건으로 2차 용융을 실시하였다. 이들 2차 유리 용융물을 다시 흑연몰드에 부어 유리막대를 얻고 유리 내의 잔류응력을 제거하기 위하여 550 °C에서 2 시간 동안 서냉하였다.

<31> 서냉된 유리를 다이아몬드 절단기를 이용하여 10× 10× 2 mm의 크기로 절단하여 600번 사포로 표면을 연마하고 아세톤에 담구어 초음파 세척기에서 3 분간 2회 세척하여 유리 표면의 이물질을 제거한 후 벌크 반응시편을 제조하였다. 또한, 앞서 얻은 유리막대를 분쇄하여 평균입도가 500 μm, 80 μm, 10 μm 크기를 갖는 분말 반응시편을 제조하였다.

<32> <실시예 2 내지 6> 붕규산염계 유리 반응시편 제조 2

<33> 붕규산염계 유리 조성물 성분을 하기 표 1의 조성비로 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 붕규산염계 유리 반응시편을 제조하였다.

<34> <비교예>

<35> 본 발명에 따른 유리 조성물의 범위를 벗어나는 유리 조성물을 사용하였다. 구체적으로 붕규산염이 포함되지 않은 상업용 창유리(SiO₂ 73.5 몰%, Na₂O 14 몰%, CaO 11몰%, K₂O 0.5 몰%, Al₂O₃ 1 몰%)를 사용하였다.

표 1

구분	조성비(몰%)					
	SiO ₂	CaO	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃
실시예 1	45	22.5	10	22.5		
실시예 2	40	20	20	20		
실시예 3	35	17.5	30	17.5		
실시예 4	30	15	40	15		
실시예 5	25	12.5	50	12.5		
실시예 6	45	25	16	14		
비교예	73.5	11	-	14	0.5	1

<36>

<37>

<실험예 1> 봉규산염계 유리의 인 이온 제거 실험

<38>

실시예 1 내지 5에서의 분말 유리 반응시편을 80 μ m 크기로 분쇄하고 이들을 각 1 g씩 취하여 인 이온의 농도가 50 ppm이고 pH가 3인 반응 용액 50 ml에 넣고 혼합기(Gyro-blender)에서 1 분 및 5 분간 반응시켰고, 반응 후 용액 내에 남은 인 이온의 농도를 하기의 방법으로 측정하여 그 결과를 도 1에 나타내었다. 한편, 비교예의 창 유리 반응시편을 사용한 인 이온 제거 실험의 결과, 인 이온을 포함한 수산화아파타이트 결정이 전혀 석출되지 않는 것으로 관찰되었고, 이는 비교예의 창유리 반응시편은 인 이온을 제거할 수 없음을 의미한다.

<39>

(1) 용액 내의 이온 농도 측정

<40>

실시예 1 내지 5에서 제조한 봉규산염계 유리과 인 이온을 포함하는 용액의 반응 후, 용액에 남아있는 인 이온의 농도는 Murph와 Riley의 방법을 사용하여 0.1-0.5 ppm 사이의 농도를 갖도록 희석하고 자외선-가시광선 분광 분석기(Shimadzu, UV-260)를 이용하여 885 nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다. 이때 사용된 표준용액은 1000 ppm의 원자흡광분석용 표준원액(AccuTrace ; Reference Standard)을 증류수에 희석시켜서 제조하였다. 그 측정 결과는 도 1에 나타내었다.

<41>

도 1에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 내지 5에서 제조된 유리 반응시편은 상기 인 이온 제거 실험에서 모두 용액 내의 인 이온을 제거하는 결과를 나타내었다. 또한 상기 도 1에서의 1 분 및 5 분 반응 결과에서 모두 B₂O₃의 함량이 20 몰% 포함된 유리(실시예 2)가 가장 많은 인 이온이 제거됨을 관찰할 수 있었다.

<42>

<실험예 2> 봉규산염계 유리의 인 이온 제거 과정 관찰 실험

<43>

앞의 실험예 1에서 인 이온 제거효과가 가장 우수한 실시예 2의 유리 반응 시편을 선택하여 봉규산염계 유리의 인 이온 제거 과정을 관찰하였다. 실시예 2의 벌크 유리 반응시편을 인 이온이 50 ppm이고 pH가 3인 반응용액과 시편 표면적과 용액 부피비(S/V)가 0.1 cm⁻¹ 가 되도록 하여 3, 6, 24, 48, 72 시간 동안 정적 반응조건으로 반응시키고, 반응 후 용액 중에 남아있는 인 이온의 농도를 도 2에 나타내었다. 반응시간이 길어질수록 더 많은 인 이온이 제거되었으며, 48 시간 반응 후 약 25 ppm의 인 이온이 용액으로부터 제거되었다.

<44>

반응을 마친 유리 표면에 대해 하기의 측정 방법에 따른 XRD와 FT-IR 분석결과를 각각 도 3과 도 4에 나타내었으며 이를 통해 봉규산염 유리의 인 이온의 제거 기구를 알아보았다.

<45>

(1) 박막 X-선 회절 분석

<46>

본 발명에 따른 봉규산염계 유리과 인 이온을 포함하는 용액의 반응 후 유리 표면에 생성된 결정상을 분석하기 위하여 박막 X-선 회절 분석을 실시하였다. 박막 X-선 회절분석기(Philips ; PW3719)를 이용하였고, 측정조건은 가속전압 40 kV, 입사 비임각 (incident beam angle) 1.0° , Cu target, 주사속도는 0.05/sec으로 하였고 2 θ 의 범위는 10-60° 로 하였고, 그 측정 결과는 도 3에 나타내었다.

<47>

도 3에 나타낸 바와 같이, XRD 결과 반응 전 시편에서는 2 θ = 30° 부근에서 비정질의 범프가 나타나는데 이 범프는 일반적인 규산염 유리에서 관측할 수 있는 비정질의 범프이다. 이러한 범프가 반응시간이 지남에 따라 2 θ = 23° 부근으로 이동하는데 이것으로 유리 표면에서 이온용출에 의한 실리카겔층이 형성되고 있음을 알 수

있다. 그리고 반응 24 시간 이후부터 시편의 표면에서 수산화아파타이트의 결정 피크가 나타나고 있다. 이러한 XRD의 결과는 유리로부터 Na, Ca 등의 이온이 용출되면서 실리카겔층을 형성하고 용액 중에 존재하는 인 이온이 용출된 Ca 이온과 결합하여 실리카겔층 위로 수산화아파타이트 결정으로 석출되면서 용액으로부터 제거되었음을 나타낸다.

<48> (2) 적외선 반사 분광 분석

<49> 본 발명에 따른 봉규산염계 유리와 인 이온을 포함하는 용액의 반응 후 유리 표면에 대한 적외선 반사 분광 분석은 확산 반사기가 부착된 적외선 반사 분광분석기를 이용하여 수행하였다. 상기 적외선 반사 분광 분석은 FT-IR(Bio-Rad, FT-165)를 사용하여 수행되었고, 측정 조건은 분해능을 4 cm^{-1} , scanning number를 16으로 하여 $400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 스펙트라를 측정하여 도 4에 나타내었다.

<50> 도 4에 나타낸 FT-IR 분석결과를 보면, 반응 초기 유리 표면의 반응 및 수산화아파타이트 결정의 형성과정에 대해 보다 자세하게 알 수 있다. 즉, 상기 유리를 3 시간 반응시켰을 때, 반응 전 930 cm^{-1} 부근에서 나타나는 비가교산소의 피크가 사라지고 1240 cm^{-1} 에서 실리카겔층의 형성에 따른 피크가 나타나고 있다. 비가교 산소 피크의 감소는 유리 수식체인 Na, Ca 이온들이 용액으로 용출됨을 의미하고, 이와 함께 실리카겔층의 피크가 발생하는 것은 이러한 이온의 용출에 의해 유리 표면에 Si-OH로 이루어진 실리카겔층이 형성되었음을 나타낸다. 그리고 560 cm^{-1} 부근에서 비정질의 P-O 굽힘진동 피크가 반응 24 시간 후에 602 cm^{-1} 과 560 cm^{-1} 의 결정의 P-O 굽힘진동 피크로 분리되고, 이때 1132 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} 에서 P-O 신축진동 피크가 나타나는데 이 두 종류의 피크는 수산화아파타이트의 전형적인 피크이다.

<51> (3) 주사전자현미경(SEM) 관찰

<52> 본 발명에 따른 봉규산염계 유리와 인 이온을 포함하는 용액의 반응 후 유리 표면에 형성된 미세구조 변화를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Hitachi; X-4200)으로 유리 반응시편의 표면을 관찰하였고, 그 관찰 결과를 도 5에 나타내었다.

<53> 도 5에 나타낸 바와 같이, 앞서 설명한 XRD, FT-IR의 결과와 마찬가지로 상기 유리를 3 시간 반응시킨 후 용액으로부터 분리시킨 경우 건조되면서 갈라진 실리카겔층이 관찰되었고 반응 24 시간부터 실리카겔층 위로 결정이 석출된 것이 관찰되었다.

<54> <실험예 3> 봉규산염계 유리 반응시편의 평균입도 변화에 따른 인 이온 제거효과 실험

<55> 실시예 2에서 제조한 유리에 대한 분말 유리 반응시편의 평균입도를 $500\text{ }\mu\text{m}$, $80\text{ }\mu\text{m}$, $10\text{ }\mu\text{m}$ 로 조절하여 인 이온이 포함된 용액과 반응시켰다. 50 ppm의 인 이온이 포함되고 pH가 3.0인 50 ml의 용액에 1 g의 유리를 넣고 시간을 달리하여 혼합기에서 동적 반응시켰다. 상기 반응 후 용액 내의 인 이온의 농도를 실험예 1의 용액 내의 인 이온 농도 측정 방법에 따라 측정하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

<56> 도 6에 나타낸 바와 같이, 평균입도가 $80\text{ }\mu\text{m}$ 인 경우 반응 10 분 동안 약 45 ppm의 인 이온이 제거되었다. 그러나 평균입도가 $10\text{ }\mu\text{m}$ 인 경우는 1 분 만에 45 ppm이 제거되었으며 5 분 만에 대부분의 인 이온이 제거되었다. 평균입도가 $500\text{ }\mu\text{m}$ 인 경우에는 반응 10 분 만에 10 ppm이 제거되었다.

<57> 상기 유리 분말이 구형이라고 가정하면 평균 입도가 $10\text{ }\mu\text{m}$ 인 경우는 $2.2 \times 10^5\text{ mm}^2$ 의 표면적을 갖고, $80\text{ }\mu\text{m}$ 인 경우는 $2.8 \times 10^4\text{ mm}^2$, $500\text{ }\mu\text{m}$ 인 경우는 $4.5 \times 10^3\text{ mm}^2$ 의 표면적을 갖는다. 표면적이 넓어지면 용액과 접하는 면적이 넓어지므로 더 많은 양의 Ca 이온을 공급할 수 있고 더 넓은 면적의 실리카겔층을 갖게 되므로 더 많은 결정이 형성될 수 있는 핵형성 사이트를 제공한다. 따라서 표면적이 넓어질수록 더 많은 인 이온을 더 빠르게 제거할 수 있다.

<58> <실험예 4> 봉규산염계 유리 반응시편의 표면적 변화에 따른 인 이온 제거효과 실험

<59> 실시예 6에서 제조된 봉규산염계 벌크 유리 반응시편을 인 이온이 30 ppm 포함되고 pH가 2.0으로 조절된 50 ml의 인 이온 용액과 시편 표면적과 용액의 부피비를 0.05 cm^{-1} 부터 0.25 cm^{-1} 로 증가시키며 동적으로 반응시켰다. 상기 용액과 10 시간 동안 동적으로 반응시킨 후 용액에 남아있는 인 이온의 양을 실험예 1의 용액 내의 인 이온 농도 측정 방법에 따라 측정하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

- <60> 도 7에 나타난 바와 같이, 용액 중에 남아있는 인 이온의 양은 시편 표면적과 용액의 부피비가 증가함에 따라 선형적으로 감소한다. 이것은 실험예 3과 같이 용액과 접하는 유리의 표면적이 넓어지기 때문이다. 따라서, 유리 시편 표면적과 용액의 부피비를 증가시키면 더 많은 양의 인 이온을 더 빠르게 제거할 수 있다.
- <61> <실험예 5> 반응 용액의 초기 pH에 따른 인 이온 제거효과 측정
- <62> 실시예 6에서 제조된 봉규산염계 벌크 유리 반응시편을 인 이온이 30 ppm 포함되고 pH를 1.0에서 6.0까지 변화시킨 인 이온 용액과 유리시편의 표면적과 용액의 부피비를 0.1 cm^{-1} 로 하여 반응시켰다. 이 유리를 용액과 40 시간 동안 정적으로 반응시킨 후 용액으로부터 제거된 인 이온의 양을 실험예 1의 용액 내의 이온 농도 측정 방법에 따라 측정하였고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.
- <63> 도 8에 나타난 바와 같이, 상기 유리 반응 시편을 pH가 1인 용액과 40 시간 반응시킨 경우 인 이온이 제거되지 않았다. 생체유리 연구를 통해 알려진 바에 의하면 수산화아파타이트 결정은 강산 용액에서 용해된다. 즉, 수산화아파타이트 결정이 pH 1에서는 형성되지 않으므로 pH 1에서 P 용액이 제거되지 못한다. 상기 유리 반응 시편을 pH가 2.0이나 3.0인 용액과 반응시킨 경우 높은 인 이온 제거 효율을 나타내었다. 일반적으로 Ca 이온과 H 이온의 교환은 산성영역에서 활발하다. 이 pH 영역에서에서는 Na, Ca 이온들이 유리로부터 쉽게 용출되므로 수산화아파타이트 결정의 형성이 쉽다. 따라서 이 pH 영역에서 인 이온 제거효과가 높게 나타났다. 용액의 pH를 3.0 이상으로 증가시키면 유리로부터 Na, Ca 등 이온 용출이 어려워지게 되고 이에 따라 유리로부터 Ca 공급량이 충분치 못하여 수산화아파타이트 결정의 형성이 어렵게 되므로 용액으로부터 인 이온 제거가 힘들게 된다.
- <64> <실험예 6> 정적동적 반응조건에 따른 인 이온 제거율 측정
- <65> 실시예 6에서 제조된 봉규산염계 벌크 유리 반응시편을 30 ppm의 인 이온이 포함되고 pH가 2.0으로 조절된 용액과 유리시편의 표면적과 용액의 부피비를 0.1 cm^{-1} 로 하여 정적 반응 조건과 동적 반응 조건 하에서 5, 10, 20, 40, 50, 80 시간 동안 반응시켰다. 정적반응은 벌크 유리 반응시편을 반응용기를 정체시킨 상태에서 반응했으며, 동적반응은 벌크 유리 반응시편을 반응용기를 교반기에 넣고 120 rpm의 교반속도로 회전시키며 반응시켰다. 상기 각각의 반응들을 종료한 후, 반응 용액에 남아있는 인 이온을 실험예 1의 용액 내의 이온 농도 측정 방법에 따라 측정하였고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.
- <66> 도 9에 나타난 바와 같이, 정적반응의 경우 반응 초기에 인 이온이 제거되지 않다가 반응 20 시간 후부터 빠르게 인 이온을 제거함을 알 수 있다. 이것은 수산화아파타이트 결정의 핵 생성에 시간이 소요됨을 나타낸다. 하지만 핵이 생성된 후에 결정의 성장은 매우 빠르게 일어난다. 그러나 동적반응의 경우에는 반응 초기부터 매우 빠르게 인 이온이 제거되었고 반응 20 시간 만에 약 85%의 인 이온이 제거되었다.
- <67> Na, Ca 이온은 H 이온과의 이온 교환에 의해 용출된다. 이러한 이온 교환은 확산에 의해서 일어나고 확산의 구동력은 농도구배이다. 동적반응에서는 유리 표면으로 용출된 Na, Ca 이온이 유리 표면에 머무르는 것을 막아주어 유리 표면과 반응용액 사이의 농도 구배를 크게 해주기 때문에 더 쉽게 Na, Ca 이온이 용출된다. 이로써 보다 많은 수산화아파타이트 결정이 형성되며 그 결과 용액 중 인 이온이 더 많이 제거된다.
- <68> (1) 에너지 분산 스펙트럼(EDS) 분석
- <69> 본 발명에 따른 봉규산염계 유리와 인 이온을 포함하는 용액의 반응 후 봉규산염계 유리의 재사용 여부를 알아보고 실리카겔층의 역할을 알아보기 위하여 본 실험예에서 50 시간 동안 동적 반응을 마친 유리시편의 표면을 주사전자현미경(SEM) 관찰 및 EDS 분석을 실시하여 도 10 및 도 11에 나타내었다. 도 10에서는 EDS 분석 전 유리 반응시편의 표면 일부의 결정층을 물리적 힘을 가하여 분리시켜 결정층 하부의 유리와 함께 비교하였다. 도 11에서는 반응을 마친 시편을 pH가 1로 조절된 HCl에 담구어 석출된 결정층을 녹여내고 결정의 아래쪽 층이 드러나도록 하였으며 이 층의 일부에 물리적 힘을 가하여 분리시켜 유리와 비교하였다. 도 10의 EDS 스펙트럼 분석 결과, 석출된 결정은 Ca와 P가 포함된 결정으로 나타났으며 떨어져 나간 부분의 벌크 유리는 원래의 모유리 조성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이로써 표면에 생긴 수산화아파타이트 결정을 제거하면 다시 인 이온 제거용 유리로 사용할 수 있다. 도 11의 결과 유리 표면에 형성된 수산화아파타이트 결정을 HCl로 녹여내어 그 밑의 실리카겔층이 나타났다. 이로써 이 유리를 용액과 반응시키면 Ca, Na 이온들이 빠져나가고 남아있는 Si 이온들로 이루어진 실리카겔층을 형성하게 된다. 그리고 이렇게 형성된 실리카겔층은 수산화아파타이트 결정의 핵 형성 자리를 제공하여 수산화아파타이트 결정이 보다 쉽게 생길 수 있도록 해주는 것으로 보인다.
- <70> <실험예 7> 실제 폐수에 대한 봉규산염계 유리의 적용 실험

<71> 본 발명의 붕규산염계 유리가 실제 현장에서 배출되는 폐수에 사용될 수 있는지 알아보기 위하여 두 가지 종류의 인 이온이 포함된 폐수 50 ml와 10 μ m의 평균입도로 제조된 실시예 2의 붕규산염계 분말 유리 반응시편 1 g을 혼합기를 이용하여 5 분 및 20 분간 반응시킨 후 폐수 내에 남아있는 인 이온 농도를 실험예 1의 용액 내의 인 이온 농도 측정 방법에 따라 측정하여 표 2에 나타내었다. 본 실험예에 사용된 폐수 I은 식품회사에서 발생하는 폐수(초기 인 이온 농도 32 ppm, pH 6.5)를 사용하였고, 폐수 II는 폐수 수탁업체에서 처리되고 있는 인 이온뿐만 아니라 여러 무기, 유기 이온들이 포함된 혼합 폐수(초기 인 이온 농도 102 ppm, pH 6.5)를 사용하였다.

표 2

구분	폐수 내 초기 인 이온 농도	반응 5분 후 인 이온 농도	반응 20분 후 인 이온 농도
폐수 I	32 ppm	2.2 ppm	0.2 ppm
폐수 II	102 ppm	5 ppm	1.7 ppm

<73> 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 50 ml의 폐수 I에 10 μ m의 평균입도로 제조된 실시예 2의 붕규산염계 분말 유리 반응시편을 넣어 반응시킨 결과 반응 5 분 만에 30 ppm의 인 이온이 제거되었고, 반응 20 분 만에 대부분의 인 이온이 제거되었다. 비교적 고농도인 폐수 II는 반응 5 분 만에 97 ppm의 인 이온이 제거되었고 반응 20 분 후 100 ppm의 인 이온이 제거되었다. 이와 같이 본 발명에 따른 붕규산염계 유리는 실제 폐수에서도 높은 인 이온 제거효과를 보이는 것으로 보아 실제 현장에도 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

도면의 간단한 설명

<74> 도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 5에 따른 붕규산염계 분말 유리 반응시편 1g과 인 이온이 50 ppm 포함되고 pH가 3인 용액 50 ml을 1 분 및 5 분 동안 반응시킨 후 용액 내 남은 인 이온의 농도를 나타내는 그래프이다.

<75> 도 2는 본 발명의 실시예 2의 벌크 유리 반응시편을 인 이온이 50 ppm 포함되고 pH가 3인 용액과 3, 6, 24, 48, 72 시간 동안 정적 반응조건 하에서 반응시킨 후 용액 내 남은 인 이온의 농도를 나타내는 그래프이다.

<76> 도 3은 본 발명의 실시예 2의 벌크 유리 반응시편을 인 이온이 50 ppm 포함되고 pH가 3인 용액과 3, 6, 24, 48, 72 시간 동안 정적 반응조건 하에서 반응시킨 후, 유리 반응 시편의 표면에 대하여 박막 X-선 회절 분석을 수행하여 측정된 XRD 패턴을 나타내는 도면이다.

<77> 도 4는 본 발명의 실시예 2의 벌크 유리 반응시편을 인 이온이 50 ppm 포함되고 pH가 3인 용액과 3, 6, 24, 48, 72 시간 동안 정적 반응조건 하에서 반응시킨 후, 유리 반응 시편의 표면에 대하여 적외선 반사 분광 분석을 수행하여 측정된 FR-IR 스펙트라를 나타내는 도면이다.

<78> 도 5는 본 발명의 실시예 2의 벌크 유리 반응시편을 인 이온이 50 ppm 포함되고 pH가 3인 용액과 3, 6, 24, 48, 72 시간 동안 정적 반응조건 하에서 반응시킨 후, 유리 반응 시편의 표면에 대하여 주사전자현미경으로 관찰한 SEM 사진이다.

<79> 도 6은 실시예 2에서 평균입도를 500 μ m, 80 μ m, 10 μ m로 조절하여 제조한 분말 유리 반응시편 1 g을 50 ppm의 인 이온이 포함되고 pH가 3인 용액 50 ml와 반응시킨 후, 반응 시간에 따른 용액 내 남은 인 이온의 농도를 나타내는 그래프이다.

<80> 도 7는 실시예 6에서 제조된 붕규산염계 벌크 유리 반응시편을 30 ppm의 인 이온을 포함하고 pH가 2인 용액과 유리시편의 표면적과 용액의 부피비를 0.05 cm^{-1} 에서 0.25 cm^{-1} 로 증가시키며 10 시간 동안 동적 반응시킨 후, 용액 내 남은 인 이온의 농도를 나타내는 그래프이다.

<81> 도 8은 실시예 6에서 제조된 붕규산염계 벌크 유리 반응시편을 30 ppm의 인 이온을 포함하고 pH가 1.0 내지 6.0으로 조절된 용액과 40 시간 동안 정적 반응시킨 후, 용액으로부터 제거된 인 이온의 농도를 나타내는 그래프이다.

<82> 도 9은 실시예 6에서 제조된 붕규산염계 벌크 유리 반응시편을 30 ppm의 인 이온을 포함하고 pH가 2인 용액과 정적 반응 조건과 동적 반응 조건 하에서 5, 10, 20, 40, 50, 80 시간 동안 반응시킨 후, 용액 내 남은 인 이온의 농도를 나타내는 그래프이다.

<83> 도 10은 본 발명의 실시예 6의 벌크 유리 반응시편을 30 ppm의 인 이온이 포함되고 pH가 2인 용액과 50 시간 동

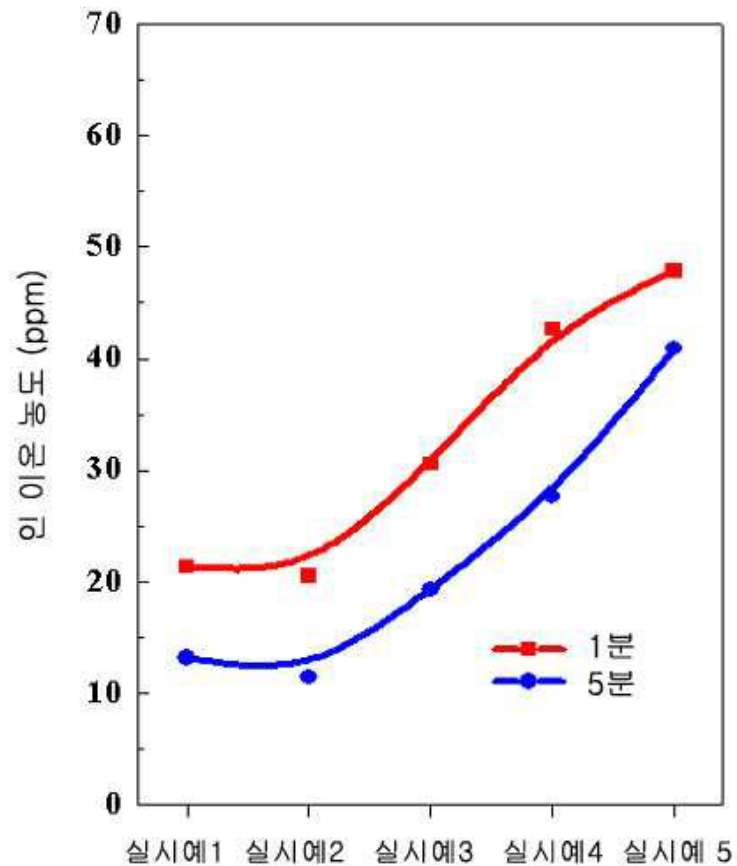
안 동적 반응조건 하에서 반응시킨 후, 유리 반응 시편 표면에 형성된 결정층을 물리적 힘을 가하여 떨어뜨려 결정층 밑부분의 유리와 함께 비교한 SEM 사진 및 EDS 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

<84> 도 11은 본 발명의 실시예 6의 벌크 유리 반응시편을 30 ppm의 인 이온이 포함되고 pH가 2인 용액과 50 시간 동안 동적 반응조건 하에서 반응시킨 후, 유리 표면에 형성된 수산화아파타이트 결정을 pH가 1로 조절된 HCl에 담구어 석출된 결정층을 녹여내고 결정의 아래쪽 층이 드러나도록 하였으며 이 층의 일부에 물리적 힘을 가하여 떨어뜨려 유리와 비교한 SEM 사진 및 EDS 스펙트럼을 나타내는 도면이다.

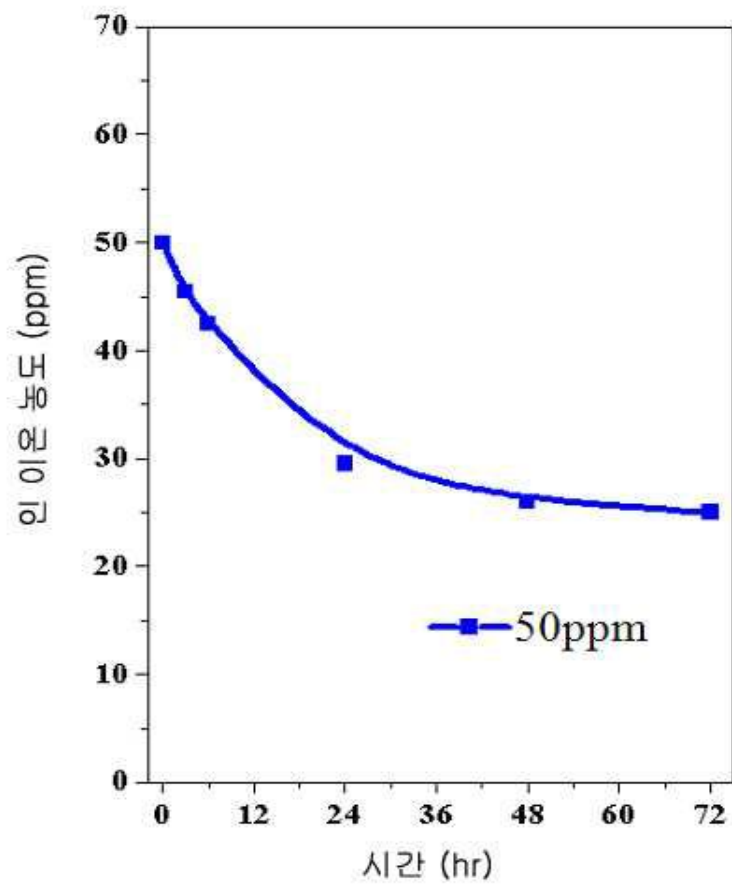
<85> 도 12는 본 발명에 따른 붕규산염계 유리의 P 이온 제거 기구를 나타내는 모식도이다.

도면

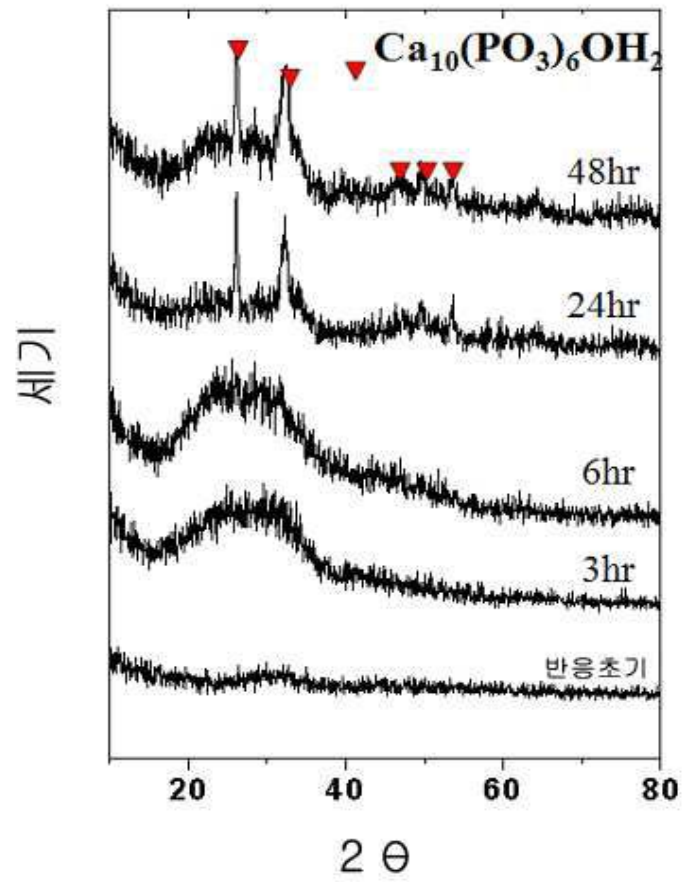
도면1



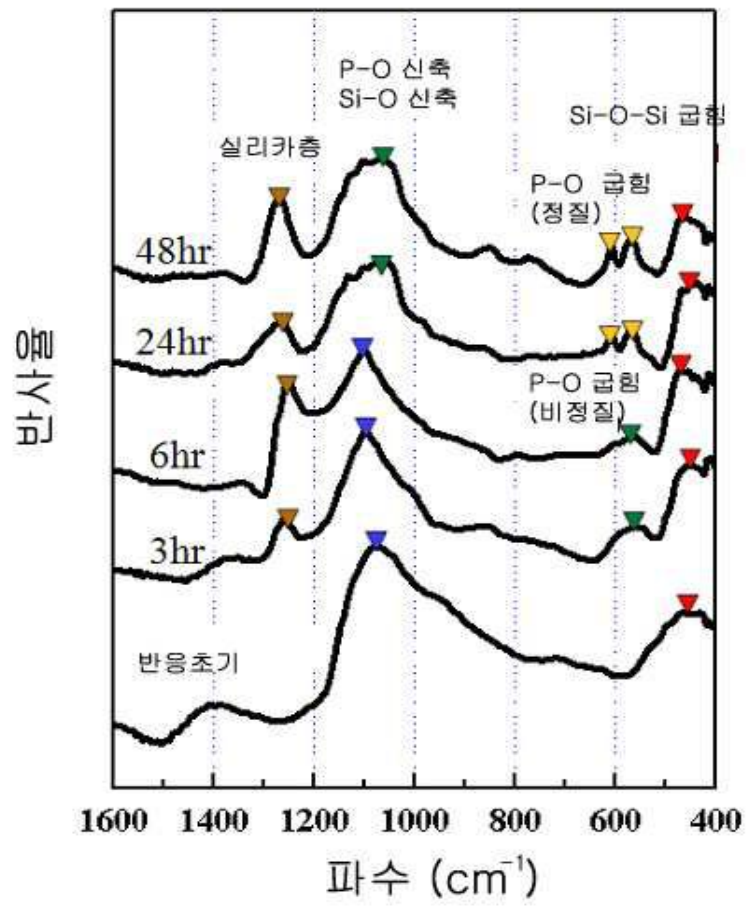
도면2



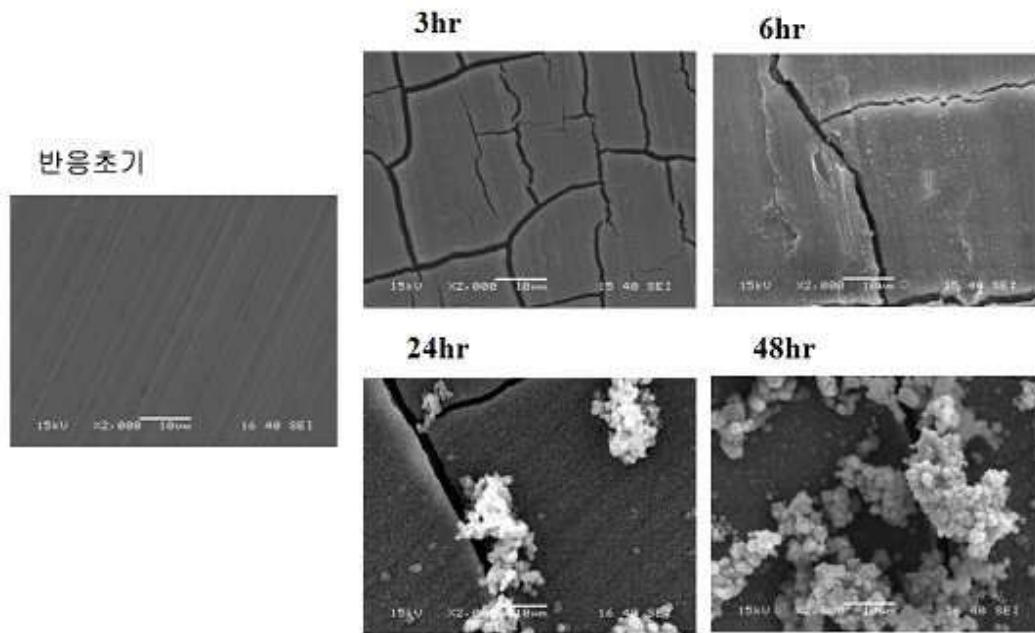
도면3



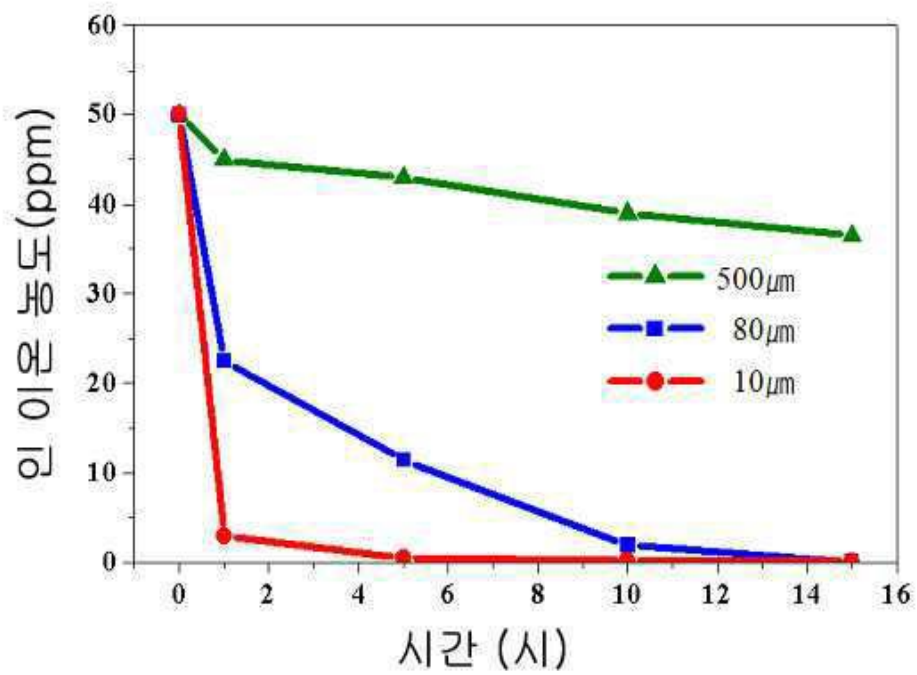
도면4



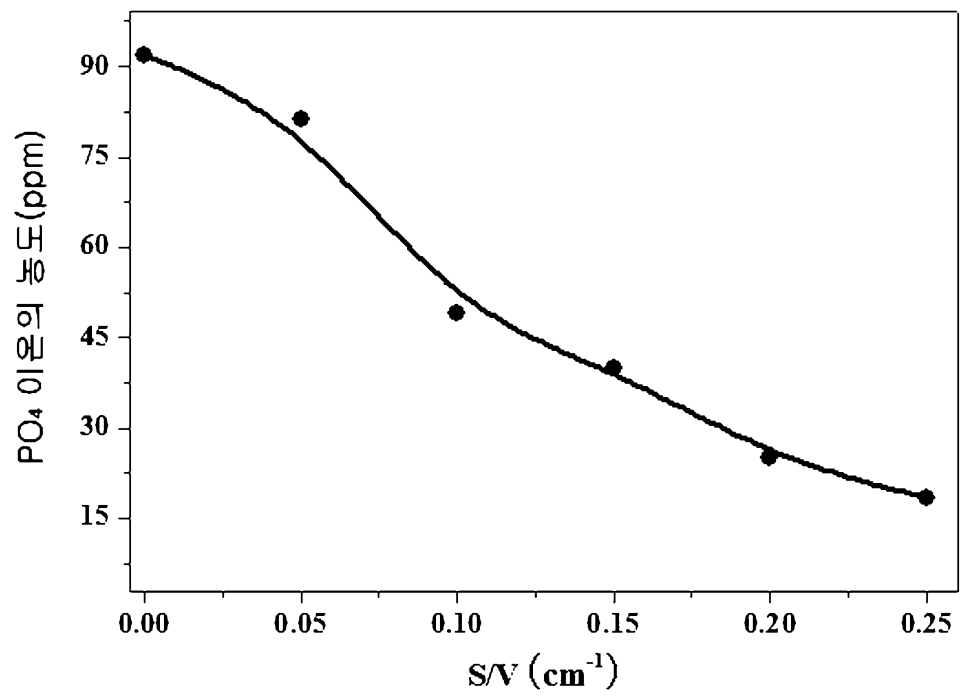
도면5



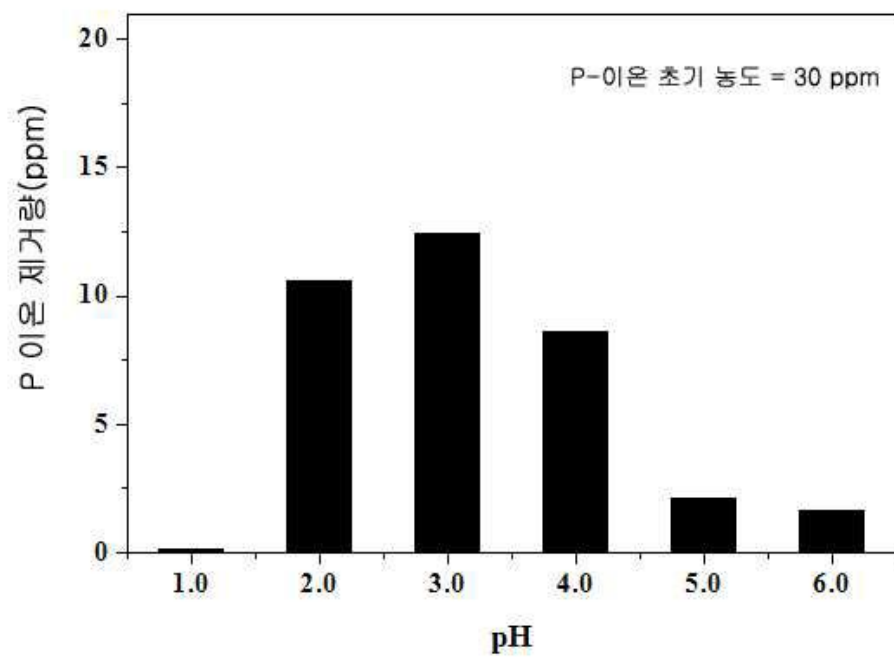
도면6



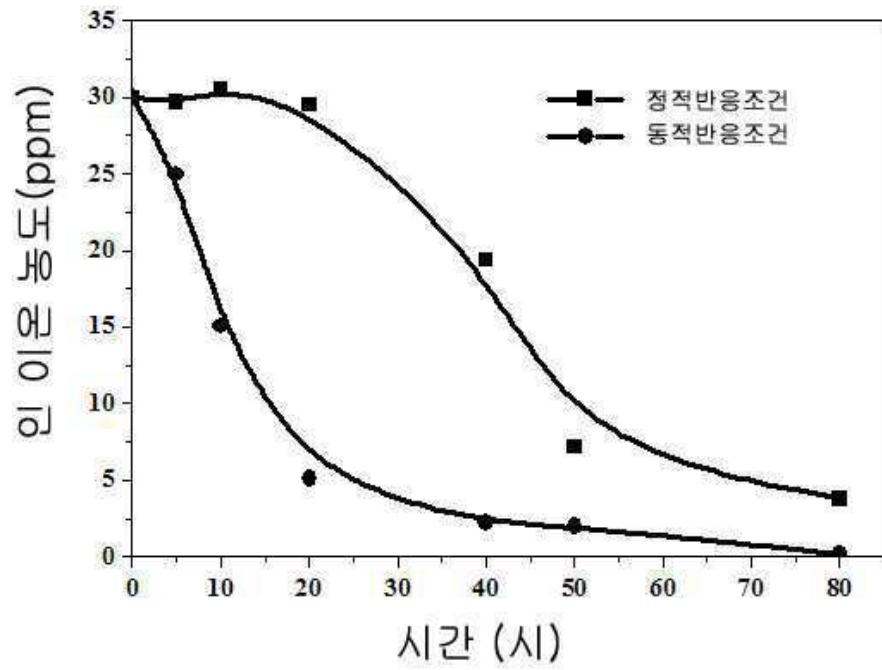
도면7



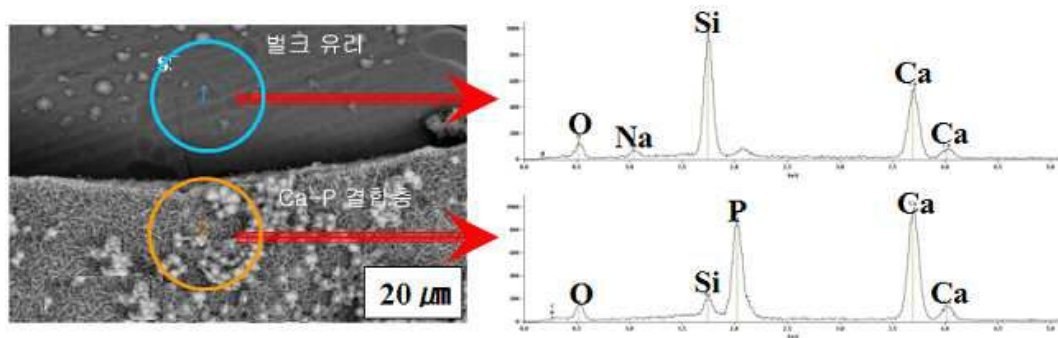
도면8



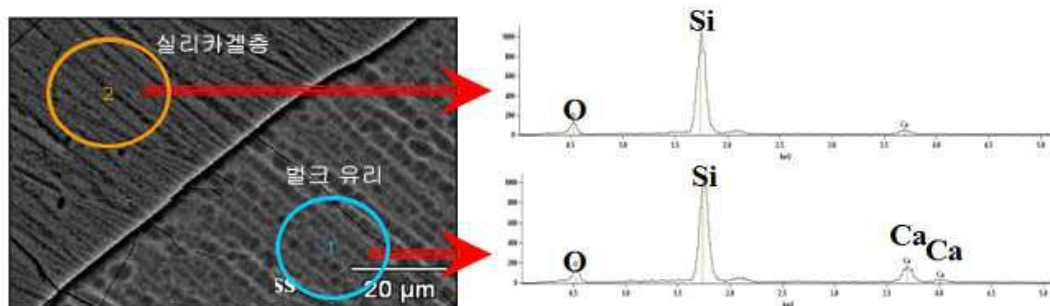
도면9



도면10



도면11



도면12

